

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003168443
PUBLICATION DATE : 13-06-03

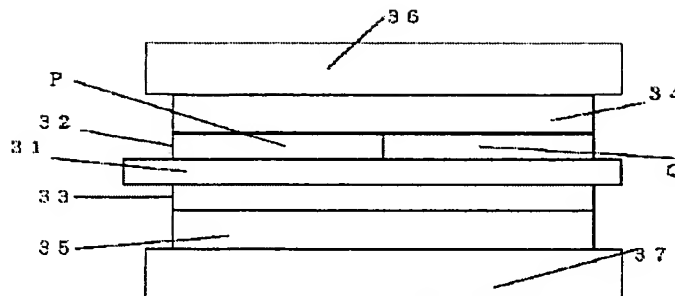
APPLICATION DATE : 30-11-01
APPLICATION NUMBER : 2001365819

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : TERASONO SHINJI;

INT.CL. : H01M 4/86 H01M 4/90 H01M 4/92
H01M 8/10

TITLE : SOLID POLYMER-TYPE FUEL CELL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer-type fuel cell having a high efficiency and a high output density even in case an entrance-neighboring region of a gas flow passage of a cathode catalyst layer becomes to have a dry atmosphere by supplying an oxidizer gas of a low humidity to the cathode in order to operate the solid polymer-type fuel cell system in the high efficiency.

SOLUTION: In the solid polymer-type fuel cell provided with an anode, a cathode, a polymer electrolyte membrane between them, and a separator in which the gas flow passage is formed that is arranged on the exterior side of the cathode and that has the entrance and the exit on a face contacted with the cathode, the catalyst layer of the cathode is made to be constituted so that the amount of platinum (alloy) and/or the amount of an ion exchange resin contained per unit area is larger in the entrance neighboring region than that in the exit neighboring region of the gas flow passage.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-168443

(P2003-168443A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル*(参考)		
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	4/86	M	5 H 0 1 . 8
	4/90		4/90	B	5 H 0 2 6
	4/92		4/92	M	
	8/10		8/10		
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)					

(21) 出願番号 特願2001-365819(P2001-365819)

(22) 出願日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 寺園 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

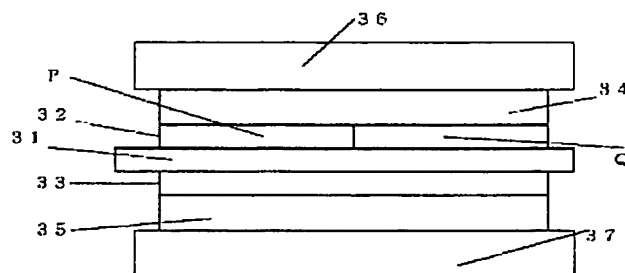
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】固体高分子型燃料電池システムを高効率で運転のためにカソードに低加湿の酸化剤ガスを供給することによってカソード触媒層のガスの流路の入口近傍領域が乾燥雰囲気となった場合でも、効率よく出力密度が高い固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】アノードとカソードとそれらの間に配置される高分子電解質膜と、カソードの外側に配置されカソードと接する面に入口と出口とを有するガス流路が形成されたセパレータとを備える固体高分子型燃料電池において、カソードの触媒層を、単位面積あたりに含まれる白金（合金）の量及び／又はイオン交換樹脂の量が、ガス流路の入口の近傍領域のほうが出口の近傍領域より多い構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜と、前記カソードの前記高分子電解質膜と接する面の反対側に配置され入口と出口とを有するガス流路が前記カソードと接する面に形成されたセパレータと、を備える固体高分子型燃料電池であって、

前記カソードは、白金又は白金合金を含む触媒とイオン交換樹脂とを含み前記高分子電解質膜と隣接する触媒層を有し、

前記触媒層において、前記ガス流路の前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量が、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量は、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量より0.02～1.5mg/cm²多い請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜と、前記カソードの前記高分子電解質膜と接する面の反対側に配置され入口と出口とを有するガス流路が前記カソードと接する面に形成されたセパレータと、を備える固体高分子型燃料電池であって、

前記カソードは、白金又は白金合金を含む触媒とイオン交換樹脂とを含み前記高分子電解質膜と隣接する触媒層を有し、

前記触媒層において、前記ガス流路の前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量が、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項4】前記触媒層において、前記ガス流路の前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量が、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量より多い請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量は、前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量に対して90%以下であり、かつ前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量が0.1～2.5mg/cm²である請求項3又は4に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】前記イオン交換樹脂は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる請求項1～5のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項7】前記ガスの流路には、燃料電池の作動温度よりも10℃以上低い温度の露点を有するガスが流れる請求項1～6のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。特に、固体高分子型燃料電池は、近年の研究の急速な進展により出力密度が高くなりつつあり、実用化がおおいに期待されている。現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が低く排熱を利用しにくいので、水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池に使用されるガス拡散電極は、通常、触媒層とガス拡散層とからなり、触媒層には触媒とその触媒を被覆するイオン交換樹脂が含まれており、触媒層が高分子電解質膜と接合して膜と電極とからなる膜電極接合体を形成している。そして、高分子電解質膜から連続的に繋がっているイオン交換樹脂（厳密にいえばイオン交換基の部分）と触媒と反応ガスが接している三相界面が電極反応の起こる主要部となる。したがって、燃料電池を高出力密度化するためには、上記三相界面の数を増やすことが重要である。特に四電子反応で反応過電圧が大きいカソードの反応サイトを増やすことが高出力密度化につながる。

【0004】通常の固体高分子型燃料電池は、例えば図1に示すようなガス流路2となる溝が両面に形成されたセパレータ1を介して、膜電極接合体が積層されてスタックを構成する。そして、カソードにおいては空気等の酸化剤ガスがガス流路2の入口21から供給され、ガス拡散電極の面内を流れてガス流路の出口22から排出される。なお、図1は、(a)がセパレータをカソード又はアノードと接する面からみた正面図、(b)は(a)におけるA-A'の位置で切断したときの断面図である。図1(a)中、矢印はガスの流れる方向を示している。

【0005】反応効率を重視する場合、膜及び触媒層中のイオン交換樹脂は導電性を確保するために湿潤していることが好ましいため、反応ガスは加湿して供給される。しかし、燃料電池全体のシステムの効率を重視する場合、酸化剤ガスは緩やかな加湿条件で加湿され電池の作動温度よりも露点の低い低加湿状態で供給されることが望ましい。この場合ガス流路の入口近傍領域は乾燥雰囲気となり、出口近傍領域は触媒層面内で電池反応により生成される水が累積されて比較的湿潤雰囲気となる。そのため、カソード触媒層はガス流路の入口近傍領域と出口近傍領域とでは反応効率が異なってくる。しかし従

来は、カソード触媒層は面内で均一な構成をしており、ガス流路の入口近傍領域と出口近傍領域とで異なる機能を持たせることはできていなかった。

【0006】この対応策として特開平2001-57218には、ガス拡散層の反応ガス上流部のガス拡散性を反応ガス下流部よりも低くする（具体的にはガス拡散層の平均気孔径を小さくする）固体高分子型燃料電池が提案されている。しかし、この固体高分子型燃料電池では、カソードにおけるガス流路の入口近傍領域は、ガス拡散層の効果により多少湿潤状態にはなるものの本質的には出口近傍領域よりも乾燥しており、ガス流路の入口近傍領域において実質的に機能する反応サイト数が少なく、十分に燃料電池の出力を高めることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、カソードに低加湿の酸化剤ガスが供給されると、ガス流路の入口近傍領域のカソード触媒層は乾燥状態になり、出口近傍領域は比較的湿潤雰囲気となる。そのため触媒を被覆しているイオン交換樹脂の含水率は低くなり樹脂内のプロトンの通路が十分に確保できず実質的に機能する三相界面の数が少なくなる。したがって、カソード触媒層の面内の構成、すなわち触媒層とイオン交換樹脂との面内での分布が均一であると、ガス流路の入口近傍領域は出口近傍領域に比べて実質的に機能する反応サイト数が大幅に減少する。そのため電極全体としては出力密度が低くなる。

【0008】そこで本発明は、カソード触媒層の面内において、ガス流路の入口近傍領域と出口近傍領域において実質的に機能する反応サイト数に大幅な違いがなく、面内においてほぼ均一に反応が起こって電流密度がほぼ均一なカソード触媒層を備えることにより、出力特性に優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カソード触媒層のガス流路の入口近傍領域とガス流路の出口近傍領域とにおいて、触媒層中に単位面積あたりに含まれる触媒の量又はイオン交換樹脂の量を変えてさまざまなパターンでの燃料電池特性を検討した。その結果、ガス流路の入口近傍領域の触媒（白金）の量及び／又はイオン交換樹脂の量を出口近傍領域に比べて多くすることで、入口近傍領域の触媒層の実質的に機能する反応サイトが十分に確保でき、効率的に固体高分子型燃料電池の出力密度を高められることを見出し本発明に到達した。

【0010】本発明は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜と、前記カソードの前記高分子電解質膜と接する面の反対側に配置され入口と出口とを有するガス流路が前記カソードと接する面に形成されたセパレータと、を備

える固体高分子型燃料電池であって、前記カソードは、白金又は白金合金を含む触媒とイオン交換樹脂とを含み前記高分子電解質膜と隣接する触媒層を有し、前記触媒層において、前記ガス流路の前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量が、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれる白金の量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0011】カソード触媒層の面内分布において、ガス流路の入口近傍領域の白金の量を出口近傍領域の白金の量よりも多くすることで、入口近傍領域に潜在的に存在する反応サイト数の絶対量が出口近傍領域より多くなっていると考えられる。そのため、カソード触媒層のガス流路の入口近傍領域では露点の低い酸化剤ガスを供給することにより乾燥雰囲気となってイオン交換樹脂が乾燥したとしても、ある程度の実質的に機能する反応サイト数を確保できる。

【0012】一方、ガス流路の出口近傍領域では電池反応により生成した生成水の累積分があって比較的湿潤雰囲気となっているため、イオン交換樹脂が含水状態になり、入口近傍領域ほど潜在的な反応サイト数を存在させていなくても発電中に実質的に機能する十分な反応サイト数を確保できる。そのため、本発明におけるカソード触媒層の構成を採用すると、効率的にカソード触媒層の面内の電流密度分布を均一化でき、燃料電池の出力密度を高められる。また、ガスの流路の出口近傍領域には不必要に多量の触媒を含有させないので、効率的に経済的に膜電極接合体の高出力密度化を図ることができる。

【0013】また本発明は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜と、前記カソードの前記高分子電解質膜と接する面の反対側に配置され入口と出口とを有するガス流路が前記カソードと接する面に形成されたセパレータと、を備える固体高分子型燃料電池であって、前記カソードは、白金又は白金合金を含む触媒とイオン交換樹脂とを含み前記高分子電解質膜と隣接する触媒層を有し、前記触媒層において、前記ガス流路の前記入口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量が、前記出口の近傍領域に単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0014】カソード触媒層の面内分布において、ガス流路の入口近傍領域の触媒を被覆しているイオン交換樹脂の量を出口近傍領域よりも多くすることで、入口近傍領域に潜在的に存在する反応サイト数の絶対量を多くすることができる。そのため、露点の低い酸化剤ガスを供給することによりカソード触媒層のガス流路の入口近傍領域が乾燥雰囲気となりイオン交換樹脂が乾燥したとしても、ある程度の実質的に機能する反応サイト数を確保できる。

【0015】一方、カソード触媒層ではガスの流路の出

口近傍領域は入口近傍領域からの電池反応生成水の累積分が、比較的湿潤雰囲気となるため、イオン交換樹脂が含水状態になり、入口近傍領域ほど潜在的な反応サイト数を存在させなくても発電中に十分な反応サイト数を確保できる。

【0016】したがって、カソード触媒層のガス流路の入口近傍領域のみでイオン交換樹脂の量を多くし、出口近傍領域には不必要にイオン交換樹脂の量を増やさないために、効率的にかつコスト的にも有利に膜電極接合体の高出力密度化を可能とできる。さらにカソード触媒層の面内の電流密度分布の不均一を解消することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】固体高分子型燃料電池において、全体のシステムの効率化を考慮した場合、カソードには露点の低い低加湿の酸化剤ガス（例えば空気や酸素）を供給することが好ましい。しかしこの場合、カソード触媒層のガスの流路の入口近傍領域は乾燥することになる。カソード触媒層は白金を含む触媒と触媒を被覆して反応サイトを増やすためのイオン交換樹脂を含んでいるが、イオン交換樹脂は含水状態にならないとプロトン導電性が得られないため、乾燥した状態では発電中の反応サイトが大幅に減少する。すなわち、ガスの流路の入口近傍領域では潜在的に存在する反応サイト数に対して発電中に実際に機能する反応サイト数は大幅に減少する。

【0018】一方、カソード触媒層のガスの流路の出口近傍領域では入口近傍領域から累積されてきた分の電池反応生成水があるため比較的湿潤雰囲気となり、イオン交換樹脂が含水状態となるため、元々存在していた反応サイトのほとんどが実質的に反応サイトとして機能することになる。

【0019】通常、カソード触媒層において潜在的に存在する反応サイト数を決定する要因は種々あるが、カソード触媒層に含まれる触媒とイオン交換樹脂の含有割合やそれらの絶対量、混合状態、構造等が主な要因となっている。本発明では、触媒を構成する白金及び／又はイオン交換樹脂の絶対量に注目したものである。しかし、白金及び／又はイオン交換樹脂のどちらか一方だけを極端に多くしても反応サイト数は頭打ちとなるので、反応サイト数を確実に増やすためには触媒の量とイオン交換樹脂の量の両方を多くすることが好ましい。

【0020】上記観点から、本発明においてカソード触媒層は、白金の量とイオン交換樹脂の量の両方をガスの流路の入口近傍領域において多くした場合は、出口近傍領域に対し大幅に確実に潜在的に存在する反応サイト数を増やせるので好ましい。この場合、露点の低いガスを供給することによりガスの流路の入口近傍領域が乾燥雰囲気になっても、入口近傍領域に十分な量の実質的に機能できる反応サイトを確保でき、比較的湿潤雰囲気となるガスの流路の出口近傍領域には必要以上に白金とイオ

ン交換樹脂の量を多くしない構成とできる。

【0021】本発明ではカソード触媒層のガスの流路の入口近傍領域の単位面積あたりの白金の量は、出口近傍領域の単位面積あたりの白金の量よりも $0.02 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ 多い構成であることが好ましい。入口近傍領域の単位面積あたりの白金の量と出口近傍領域の白金の量との差が 0.02 mg/cm^2 未満の場合、効率的に入口近傍領域の反応サイトを増やすことができず、本発明の構成による効果が小さい。より好ましくは 0.05 mg/cm^2 以上である。一方、上記の差が 1.5 mg/cm^2 を超える場合、入口近傍領域においては白金の量が多すぎて不必要にコストが高くなり、また触媒層の厚さが厚くなりすぎてガス拡散性が低下して逆にセル電圧が低下するおそれがある。より好ましくは 0.9 mg/cm^2 以下である。

【0022】さらに、カソード触媒層のガスの流路の入口近傍領域の単位面積あたりの白金の量は電池出力の確保と経済性の点から、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。なお、カソード触媒層に含まれる触媒は、白金を含んでいればよく、白金又は白金合金からなってもよいが、白金又は白金合金がカーボンに担持された担持触媒であることが好ましい。一方、出口近傍領域の単位面積あたりの白金の量は $0.05 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。 0.05 mg/cm^2 未満であると、白金量が少なすぎて十分な電池出力が得られないおそれがある。一方 1.5 mg/cm^2 を超えると、白金量が多すぎて不必要にコストが高くなり、また触媒層の厚さが厚くなりすぎてガス拡散性が低下し電池出力が低下するおそれがある。

【0023】また、カソード触媒層のガスの流路の出口近傍領域の単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量は、入口近傍領域の単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量に対して 90% 以下であり、かつ入口近傍領域の単位面積あたりに含まれるイオン交換樹脂の量は $0.1 \sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。出口近傍領域のイオン交換樹脂の量が入口近傍領域のイオン交換樹脂の量の 90% を超える場合、効率的に入口近傍領域の反応サイトを増やすことができず本発明の効果が小さい。さらに効率的に入口近傍領域の反応サイトを確保するためには、上記割合は 80% 以下がより好ましい。

【0024】一方、上記割合は、 30% 以上、特に 50% 以上であることが好ましい。この範囲よりもガスの流路の出口近傍領域のイオン交換樹脂の量が少ないと、出口近傍領域においてイオン交換樹脂の量が少なすぎて樹脂により十分に触媒が被覆されず、十分な電池出力が得られるだけの反応サイトを確保できないおそれがある。

【0025】また、カソード触媒層のガスの流路の入口近傍領域の単位面積あたりのイオン交換樹脂の量は、触媒の量にも左右されるが、燃料電池の初期特性及び耐久

性の点から 0.1 mg/cm^2 以上、特に 0.2 mg/cm^2 以上がより好ましい。一方、入口近傍領域のイオン交換樹脂の量が 2.5 mg/cm^2 を超えると、イオン交換樹脂の量に追隨して触媒の量も増やさなければならずコストがかかり、さらにその結果カソード触媒層が厚くなりすぎて逆に酸化剤ガスのガス拡散性が悪くなりセル電圧が低下するおそれがある。さらにはカソード触媒層の細孔がイオン交換樹脂により閉塞されガス拡散性が低下するおそれもある。性能や触媒層の製造の容易性を考慮するとより好ましくは 1.7 mg/cm^2 以下である。

【0026】一方、出口近傍領域の単位面積あたりのイオン交換樹脂の量は $0.09\sim 2.25\text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。イオン交換樹脂の量が少なすぎると触媒がイオン交換樹脂により充分に被覆されず、充分な電池出力を得るだけの反応サイトを確保できないおそれがある。また、 2.25 mg/cm^2 より多くするとカソード触媒層が厚くなりすぎてガス拡散性が低下しセル電圧が低下するおそれがあり、またコストも必要以上に高まる。さらにはカソード触媒層の細孔がイオン交換樹脂により閉塞されガス拡散性が低下するおそれもある。

【0027】またカソード触媒層に含有されるイオン交換樹脂の含有量については、カソード触媒層内のプロトン導電性を十分に確保する観点と触媒層内に十分な反応サイトを確保する観点から、触媒とイオン交換樹脂との比率（質量比）の範囲が、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量＝ $4.0:6.0\sim 9.5:0.5$ であることが好ましく、触媒の質量：イオン交換樹脂の質量＝ $6.0:4.0\sim 8.0:2.0$ であることがより好ましい。なおここでいう触媒とは、カーボンなどの担体に担持された担持触媒の場合にはその担体の質量も含むものとなる。

【0028】本発明の固体高分子型燃料電池のカソード触媒層において、触媒の量及び／又はイオン交換樹脂の量が多いガス流路の入口近傍領域の面積及びそれらの量が少ない出口近傍領域の面積は、いずれもカソード触媒層の全面積に対して5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。触媒の量及び／又はイオン交換樹脂の量が多い領域の面積の割合がカソード触媒層の全面積に対して5%未満であると、触媒層内の低加湿ガスの供給により比較的乾燥雰囲気となっている部分に十分な反応サイトを確保できず高い電池出力を得られないおそれがある。逆に95%を超えると、触媒層面内を効率的に分離することができず効率的に高出力密度を得ることができないおそれがある。

【0029】また、カソードの触媒層を触媒の量及び／又はイオン交換樹脂の量が多い領域（ガスの流路の入口近傍領域）と少ない領域（ガスの流路の出口近傍領域）

の2つの領域にわけただけでなく、3つ以上の領域にわけて、ガスの流路の入口側から出口側に向かって徐々に触媒の量及び／又はイオン交換樹脂が少ない領域となっていくようにしてもよい。

【0030】本発明の構成は、特にカソードに低加湿のガスを供給した場合に有効な構成である。すなわち、カソード側のガスの流路に燃料電池の作動温度よりも 10°C 以上低い温度の露点を有するガス、さらには燃料電池の作動温度よりも 15°C 以上低い温度の露点を有するガスが流れている場合に優れた効果を示す。なお、ここでいう低加湿のガスには無加湿（乾燥状態）のガスも含む。

【0031】本発明においてカソードに含まれるイオン交換樹脂としては、湿润状態で良好なイオン導電性を示すイオン交換樹脂であれば特に限定されないが、耐久性及び出力特性の観点からスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（エーテル結合性の酸素原子等を含んでもよい）が好ましい。

【0032】本発明におけるアノード触媒層は特に限定されないが、カソードと同様に触媒とイオン交換樹脂を含むものである。アノード触媒層はカソード触媒層と同様に触媒層面内で組成の分布が異なっているが、面内の組成は均一であってもよい。

【0033】また、本発明における固体高分子電解質膜となるイオン交換膜は特に限定されないが、具体的には例えば、旭硝子社製のフレミオン、旭化成社製のアシプレックス、デュポン社製のナフィオン、ジャパングアテックス社製のゴアセレクト等が使用できる。これらの膜は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる膜であるが、これら以外に、ホスホン酸基又はフェノール系水酸基等を有するパーフルオロカーボン重合体からなる膜も使用できる。また、スルホン酸基やホスホン酸基等を有する炭化水素系樹脂又は部分フッ素化された炭化水素系樹脂からなる膜も使用できる。膜の製造方法は特に限定されず、押出し成形膜でもよいし、イオン交換樹脂を溶媒に溶解又は分散させた液から、キャスト法にて得られる膜でもよい。また、イオン交換樹脂からなる膜を補強材と複合化した補強膜も固体高分子電解質膜として使用できる。

【0034】イオン交換膜上での触媒層の形成は、触媒層を基材シート上に形成したものを膜にホットプレス転写してもよいし、膜状に直接塗工してもよいし、触媒層をガス拡散層上に形成したものを膜にホットプレス接合してもよく特に限定されない。

【0035】

【実施例】以下に、本発明を実施例（例1～3）及び比較例（例4）により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0036】〔例1〕カソード触媒層に含有させるイオン交換樹脂として、スルホン酸基を有するパーフルオロ

カーボン重合体である $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 共重合体（イオン交換容量 A_R は 1.1 ミリ当量/g 乾燥樹脂（以下 meq./g とする））を用いた。次に、触媒としてカーボン（商品名：ケッチェンブラック EC、ライオン社製）に白金が触媒全質量の 5.4% 担持された担持触媒を用い、該触媒と上記共重合体とを質量比で 7.86:2.14 となるように、エタノール/水の混合溶媒（質量比で 1/1）中で混合撹拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が 10 質量% となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液 1 とした。

【0037】次に、上記担持触媒と上記共重合体とを質量比で 6.47:3.53 となるように、エタノール/水の混合溶媒（質量比で 1/1）中で混合撹拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が 10 質量% となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液 2 とした。

【0038】次に、図 2 を参照しながら、触媒層の形成方法と、膜電極接合体の作製について説明する。まず、触媒層形成用塗工液 2 を厚さ $50\mu\text{m}$ のテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体からなる基材シート（商品名：アフロン COP、旭硝子社製）の片面に、白金付着量が $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにバーコートで塗布し、乾燥させこれをアノード触媒層 33 とした。このアノード触媒層が形成された基材シートを、有効電極面積が 25cm^2 となるように切り出した。

【0039】次にカソード触媒層の形成は以下のように行った。カソード触媒層を均等に上下 2 つの領域にわけ、すなわちカソードのセパレータを図 1 における B-B' の位置で 2 つにわけた場合に B-B' の位置よりも上部と接するカソード触媒層、すなわちガスの流路の入口近傍領域となる部分を領域 P とし、B-B' の位置よりも下部と接するカソード触媒層、すなわちガスの流路の出口近傍領域となる部分を領域 Q となるように以下の手順で形成した。なお、全カソード触媒層面積（領域 P の面積と領域 Q の面積との和）に対する領域 P の面積及び領域 Q の面積の割合（%）はそれぞれ 50% とした。

【0040】触媒層形成用塗工液 1 をアノード触媒層 33 を形成した基材シートと同じ材質で別途用意した基材シートの半分に白金付着量が $0.44\text{mg}/\text{cm}^2$ 、イオン交換樹脂量が $0.222\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して乾燥させ、これを領域 P とした。次に触媒層形成用塗工液 2 を上記基材シートの残りの半分の部分に白金付着量が $0.22\text{mg}/\text{cm}^2$ 、イオン交換樹脂量が $0.222\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して乾燥させ、これを領域 Q とした。そして、領域 P と領域 Q とからなるカソード触媒層 32 が形成された基材シートを領域 P と領域 Q の面積が等しくなるようにして有効電極面積が 25cm^2 となるように切り出した。

【0041】アノード触媒層 33 が形成された基材シ

トとカソード触媒層 32 が形成された基材シートとを、それぞれ触媒層が形成された面を内側に向けて対向させ、間に高分子電解質膜 31 としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなりフィブリン状のフルオロカーボン重合体で補強されたイオン交換膜（商品名：フレミオン HE f 2、旭硝子社製、 $A_R=1.1\text{meq.}/\text{g}$ 、乾燥膜厚 $30\mu\text{m}$ ）を挟んで、 160°C でホットプレスした。ホットプレスによりカソード触媒層 32 及びアノード触媒層 33 は高分子電解質膜 31 に転写されたので、両面の基材シートを剥離することにより膜・触媒層接合体を得た。

【0042】次に、この接合体の両面にガス拡散層として表面がカーボンと攪水剤で目詰めされたカーボクロス（商品名：カーベル CL、ジャパンゴアテックス社製）をガス拡散層 34、35 として配置し、膜電極接合体を得た。この膜電極接合体を、表面にガスの流路となる溝が形成されたセパレータ 36、37 の 2 枚で挟み、図 2 における左側にガスの入口がくるようにし、右側に反応ガスの出口がくるようにした。

【0043】〔例 2〕まず、例 1 で用いた触媒層形成用塗工液 2 を準備した。次に、例 1 で用いた担持触媒と共重合体との質量比が 8.46:1.54 となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で 1/1）中で混合撹拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が 10 質量% となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液 3 とした。

【0044】触媒層形成用塗工液 1 のかわりに触媒層形成用塗工液 2 を用いて白金付着量が $0.33\text{mg}/\text{cm}^2$ 、イオン交換樹脂量が $0.333\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して領域 P を形成し、触媒層形成用塗工液 2 のかわりに触媒層形成用塗工液 3 を用いて白金付着量が $0.33\text{mg}/\text{cm}^2$ 、イオン交換樹脂量が $0.111\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して領域 Q を形成した以外は例 1 と同様にしてカソード触媒層を形成した。カソード触媒層として、上述のようにして得られたものを用いた以外は例 1 と同様にして膜・触媒層接合体を得て、例 1 と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0045】〔例 3〕例 1 で用いた担持触媒と共重合体との質量比が 7.10:2.90 となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で 1/1）中で混合撹拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が 10 質量% となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液 4 とした。

【0046】次に、例 1 で用いた担持触媒と共重合体との質量比が 7.86:2.14 となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で 1/1）中で混合撹拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が 10 質量% となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液 5 とした。

【0047】触媒層形成用塗工液 1 のかわりに触媒層形

成用塗工液4を用いて白金付着量が 0.44 mg/cm^2 、イオン交換樹脂量が 0.333 mg/cm^2 となるように塗布して領域Pを形成し、触媒層形成用塗工液2のかわりに触媒層形成用塗工液5を用いて白金付着量が 0.22 mg/cm^2 、イオン交換樹脂量が 0.111 mg/cm^2 となるように塗布して領域Qを形成した以外は例1と同様にしてカソード触媒層を形成した。カソード触媒層として、上述のようにして得られたものを用いた以外は例1と同様にして膜・触媒層接合体を得て、例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0048】〔例4〕例1で用いた担持触媒と共重合体との質量比が7.33:2.67となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で1/1）中で混合攪拌し、得られる液の固形分（触媒と樹脂の含量）濃度が1.0質量%となるように調製した。これを触媒層形成用塗工液6とした。

【0049】触媒層形成用塗工液6を基材シート全域に白金付着量が 0.33 mg/cm^2 、イオン交換樹脂量が 0.222 mg/cm^2 となるように塗布して乾燥さ

せた。カソード触媒層として、上述のようにして得られたものを用いた以外は例1と同様にして膜・触媒層接合体を得て、例1と同様にして膜電極接合体を作製した。

【0050】〔電池特性試験〕上記の例1～4の各単位セル（膜電極接合体）の両外側に図1に示すようなセパレータを配置して測定セルとし、電子負荷装置FK400L（高砂製作所社製）と直流電源装置EX750L（高砂製作所社製）を用いて電流電圧特性の測定試験を行った。測定条件は、水素出口圧力： 0.15 MPa 、空気出口圧力： 0.15 MPa 、測定セルの作動温度： 75°C とし、カソードに供給する空気の露点は 45°C 、アノードに供給する水素の露点は 70°C とし、出力電流密度を 0 A/cm^2 （OCV）、 0.2 A/cm^2 、 1.0 A/cm^2 と変化させた場合における測定セルのセル電圧（端子間電圧）を測定した。これらの各測定セルの試験結果を表2に示す。

【0051】

【表1】

	領域P		領域Q		面積割合 (%)	
	白金量 (mg/cm^2)	イオン交換樹脂量 (mg/cm^2)	白金量 (mg/cm^2)	イオン交換樹脂量 (mg/cm^2)	領域P	領域Q
例1	0.44	0.222	0.22	0.222	50	50
例2	0.33	0.333	0.33	0.111	50	50
例3	0.44	0.333	0.22	0.111	50	50
例4	0.33	0.222	0.33	0.222	領域区分なし	

【0052】

【表2】

	セル電圧 (V)		
	電流密度 0.0 A/cm^2	電流密度 0.2 A/cm^2	電流密度 1.0 A/cm^2
例1	0.93	0.74	0.43
例2	0.93	0.73	0.42
例3	0.93	0.75	0.44
例4	0.93	0.68	0.35

【0053】

【発明の効果】本発明の構成によれば、ガスの流路の入口近傍領域に潜在的に存在する反応サイトの絶対量がガスの流路の出口近傍領域に比べて多くなる。そのため、カソード触媒層におけるガスの流路の入口近傍領域はカソード触媒層に低加湿の酸化剤ガスが供給されることにより乾燥雰囲気になったとしても、発電中においてもある程度十分な有効反応サイトが確保される。一方、ガスの流路の出口近傍領域は入口近傍領域から累積された電池反応生成水があるため、湿潤状態が得られる。そのため、触媒を被覆するイオン交換樹脂は含水状態となっているから、潜在的に存在する反応サイトはガスの流路の

入口近傍領域ほど多くなくても十分に有効反応サイトが確保される。

【0054】すなわち、本発明におけるカソード触媒層の構成は、燃料電池の反応によりガスの流路の入口近傍領域と出口近傍領域とで潜在的に存在する反応サイト数を調整している。このような本発明の構成を採用することにより、経済的で効率よく高性能の固体高分子型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】カソード触媒層の面内分布構造に関する本発明の実施形態を示す図。

【図2】本発明の固体高分子型燃料電池の実施形態を示す図。

【符号の説明】

2：セパレータ

21：ガスの流路の入口

22：ガスの流路の出口

31：高分子電解質膜

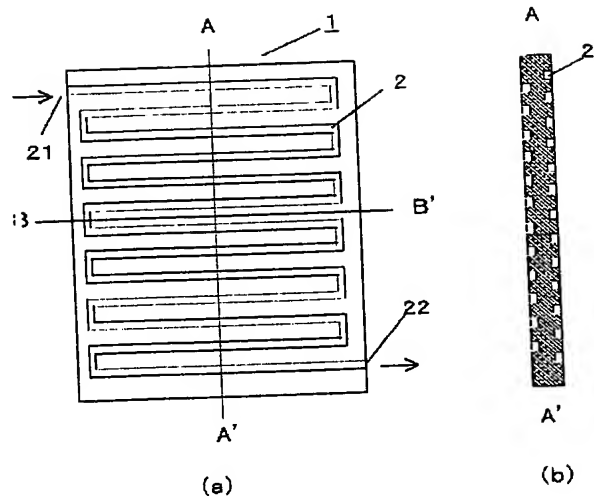
32：カソード触媒層

33：アノード触媒層

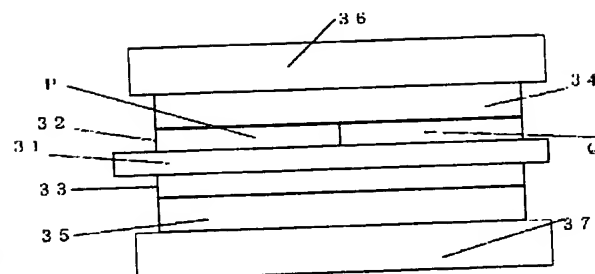
34、35：ガス拡散層

36、37：セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB01 BB03 BB06
 BB08 BB11 BB12 DD06 EE03
 EE08 EE18 EE19 HH05 HH08
 5H026 AA06 CC03 CX05 EE02 EE08
 EE19 HH05 HH08